

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-316005

(P2003-316005A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

| (51)IntCl ⁷ | 識別記号 | FI | テマコード(参考) |
|------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 F 20/30 | | C 0 8 F 20/30 | 4 J 1 0 0 |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 3 | G 0 3 F 7/004 | 5 0 3 A |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2002-122269(P2002-122269)

(22)出願日 平成14年4月24日(2002.4.24)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 渡部 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

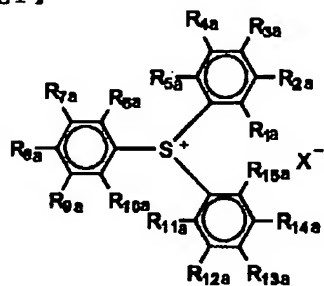
【課題】 160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、レジスト膜に露光した際のアウトガス量が抑制され、且つサイドロープ光耐性が改善されたポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、特定の化合物、(B) 特定の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(C) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

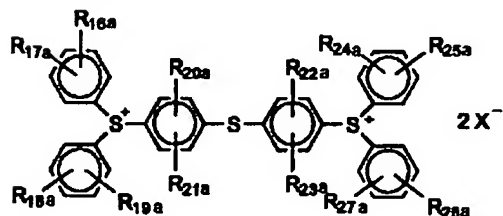
【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式 (I I A) 又は (I I I A) で表される化合物、(B) 下記一般式 (I) ~ (V I) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び (C) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



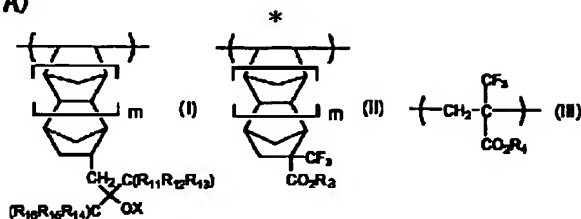
(I I A)

10

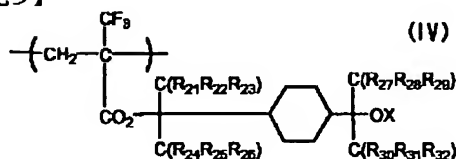


(I I I A)

20

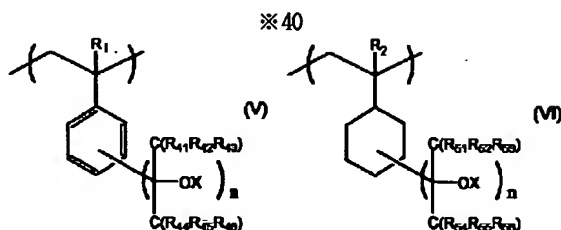


【化3】



(IV)

※【化4】



※40

一般式 (I) 及び (I I) に於いて、
mは、0又は1を表す。一般式 (I) 及び (I V) ~ (V I) に於いて、
Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。★50

★一般式 (I) に於いて、
R11~R16は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式 (I I) に於いて、

R₃は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(III)に於いて、

R₄は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(IV)に於いて、

R₂₁~R₃₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(V)及び(VI)に於いて、

R₁及びR₂は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。R₄₁~R₄₆及びR₅₁~R₅₆は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、R₄₁~R₄₆のうちの少なくとも一つ及びR₅₁~R₅₆のうちの少なくとも一つは水素原子ではない。nは、1~5の整数を表す。

【請求項2】 更に、(D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 更に、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロソグラフィープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上の集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエ

キシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパ形状のパターンしか得られなかった。このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されているが、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、十分な性能は得られなかった。

【0005】この問題に対し、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られているが、F2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、脂環型樹脂も157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であった。

【0006】これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE. Vol.3678. 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE. Vol.3999. 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案されるに至っている。しかしながら、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、レジスト膜に露光した際のアウトガス量の抑制及びサイドロブ光耐性の改善が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、レジスト膜に露光した際のアウトガス量が抑制され、且つサイドロブ光耐性が改善されたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0008】

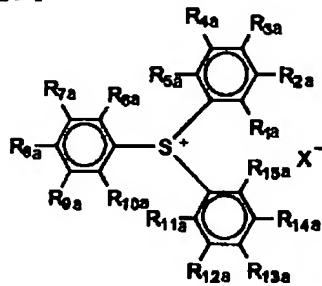
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0009】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射

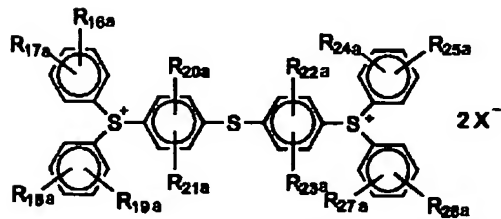
により酸を発生する、下記一般式 (I I A) 又は (I I I A) で表される化合物、(B) 下記一般式 (I) ~ (V I) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂及び (C) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0010】

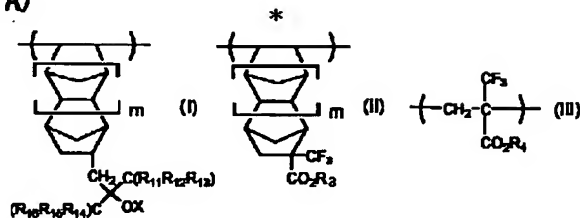
【化5】



(IIA)

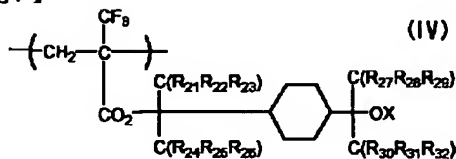


(IIIA)



【0013】

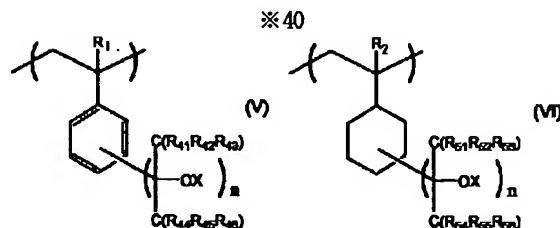
【化7】



(IV)

※【0014】

【化8】



※40

【0015】一般式 (I) 及び (I I) に於いて、m は、0又は1を表す。一般式 (I) 及び (I V) ~ (V I) に於いて、Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式 (I) に於いて、R11~R16は、★50

*【0011】一般式 (I I A) ~ (I I I A) 中、R1a ~ R27aは、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐若しくは環状アルキル基、直鎖、分岐若しくは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は-S-R38a基を表す。ここでR38aは、直鎖、分岐若しくは環状アルキル基又はアリール基を表す。X-は、アニオンを表す。但し、R1a~R15aの内の少なくとも1つ及びR16a~R27aの内の少なくとも1つは、水素原子ではない。

【0012】

10 【化6】

★各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式 (I I) に於いて、R3は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式 (I I I) に於い

て、 R_4 は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(IV)に於いて、 $R_{21} \sim R_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(V)及び(VI)に於いて、 R_1 及び R_2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$ 及び $R_{51} \sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、 $R_{41} \sim R_{46}$ のうちの少なくとも一つ及び $R_{51} \sim R_{56}$ のうちの少なくとも一つは水素原子ではない。 n は、1～5の整数を表す。

【0016】(2) 更に、(D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】(3) 更に、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】(4) 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

〔1〕(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、前記一般式(IIA)又は(IIIA)で表される化合物本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、前記一般式(IIA)又は(IIIA)で表される化合物(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有する。一般式(IIA)～(IIIA)中、 $R_{1a} \sim R_{27a}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐若しくは環状アルキル基、直鎖、分岐若しくは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38a}$ 基を表す。ここで R_{38a} は、直鎖、分岐若しくは環状アルキル基又はアリール基を表す。 X^- は、アニオンを表す。但し、 $R_{1a} \sim R_{15a}$ の内の少なくとも一つ及び $R_{16a} \sim R_{27a}$ の内の少なくとも一つは、水素原子ではない。

【0020】 $R_{1a} \sim R_{27a}$ 、 R_{38a} の直鎖、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_{1a} \sim$

R_{27a} の直鎖、分岐若しくは環状アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。 $R_{1a} \sim R_{27a}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{38a} のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。 $R_{1a} \sim R_{15a}$ の内の少なくとも一つ又は $R_{16a} \sim R_{27a}$ の内の少なくとも一つは、 p - $tert$ -ブチル基であることが好ましい。

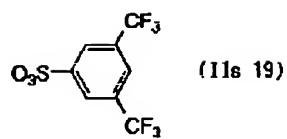
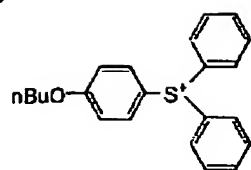
【0021】 X^- は、アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のフッ素原子を有する脂肪族スルホン酸アニオン、 CF_3COO^- 、 $CF_3CF_2COO^-$ 、 $CF_3(CF_2)_2COO^-$ 、 $CF_3(CF_2)_3COO^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7COO^-$ 、 $CF_3(CF_2)_{10}COO^-$ 、 $CF_3(CF_2)_{12}COO^-$ 等のフッ素原子を有する脂肪族カルボン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ジトリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、トリトリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、ジベンタフルオロエチルベンゼンスルホン酸アニオン等のフッ素原子を有する芳香族スルホン酸アニオン、モノフルオロベンゼンカルボン酸アニオン、トリフルオロベンゼンカルボン酸アニオン、テトラフルオロベンゼンカルボン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸アニオン等のフッ素原子を有する芳香族カルボン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0022】本発明に於いては、一般式(IIA)で表される化合物がより好ましい。

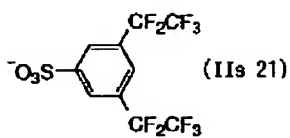
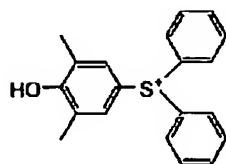
【0023】以下に、(A)成分(酸発生剤)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】

【化9】



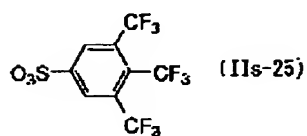
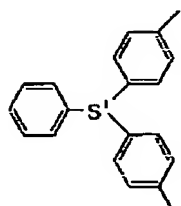
(IIb 19)



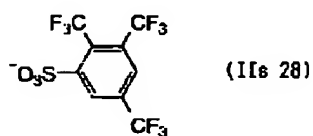
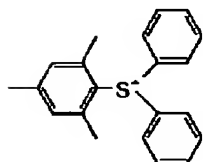
(IIb 21)

【0025】

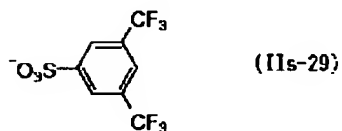
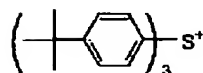
* * 【化10】



(IIb-25)



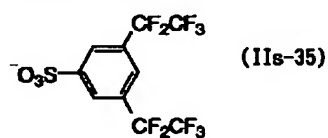
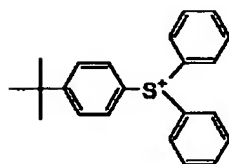
(IIb 28)



(IIb-29)

【0026】

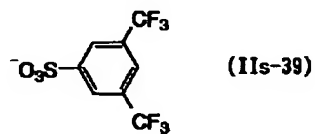
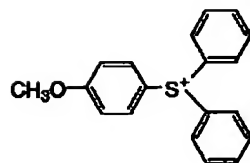
※30※ 【化11】



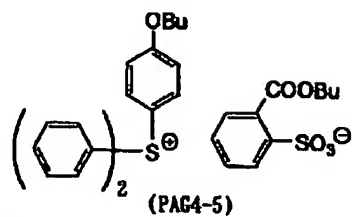
(IIb-35)

【0027】

★ ★ 【化12】



(IIb-39)

【0028】
【化13】☆
☆

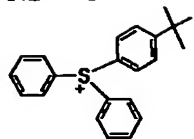
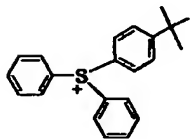
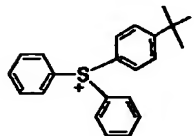
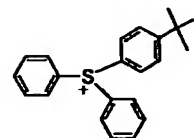
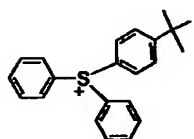
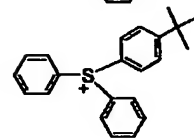
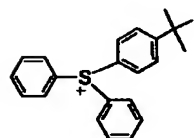
(PAG4-5)

50 【0029】

【化14】

*【0030】

【化15】

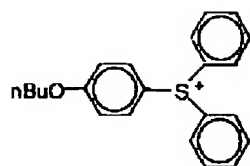
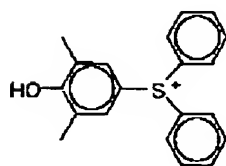
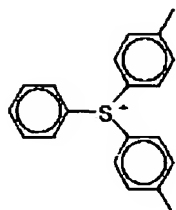
CF₃COO⁻ (II-1)CF₃CF₂COO⁻ (II-2)CF₃(CF₂)₂COO⁻ (II-3)CF₃(CF₂)₃COO⁻ (II-4)CF₃(CF₂)₇COO⁻ (II-5)CF₃(CF₂)₁₀COO⁻ (II-6)CF₃(CF₂)₁₂COO⁻ (II-7)

10

20

30

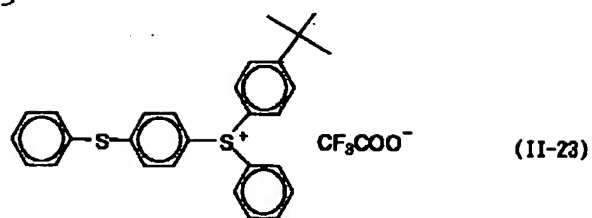
*

CF₃CFHCOO⁻ (II-19)CF₃(CF₂)₂COO⁻ (II-21)CF₃(CF₂)₃COO⁻ (II-22)

【0031】

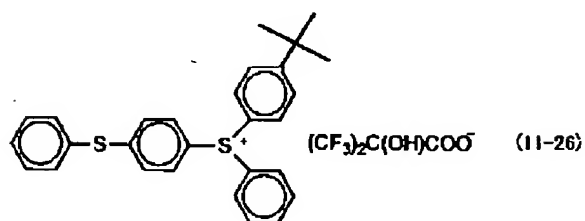
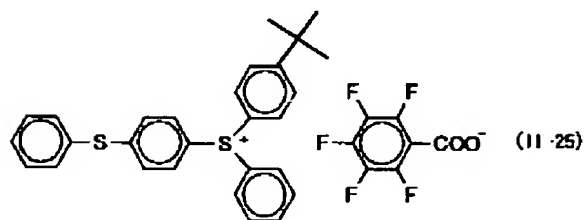
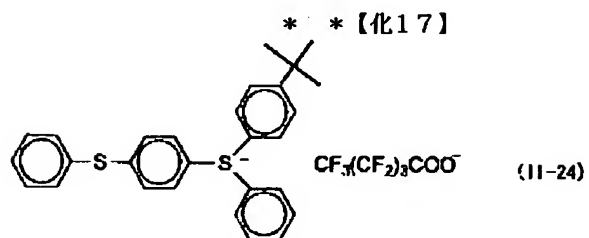
※50※【化16】

(8)



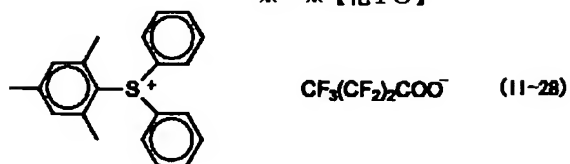
【0032】

* * 【化17】



【0033】

※ ※ 【化18】



【0034】

【化19】



★ 【0035】

【化20】

40

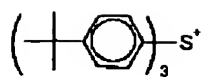
★

(9)

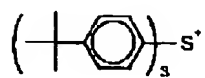
特開2003-316005

15

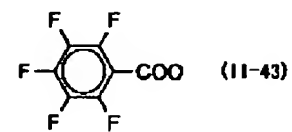
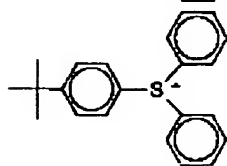
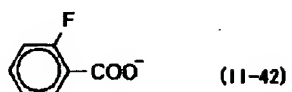
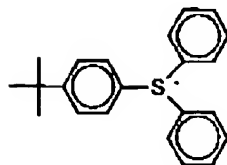
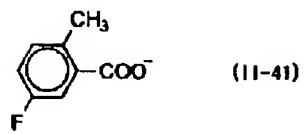
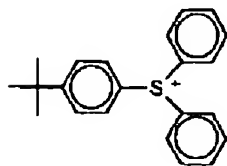
16



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$ (11-36)

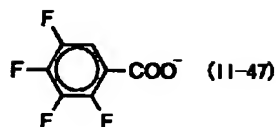
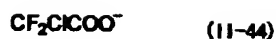
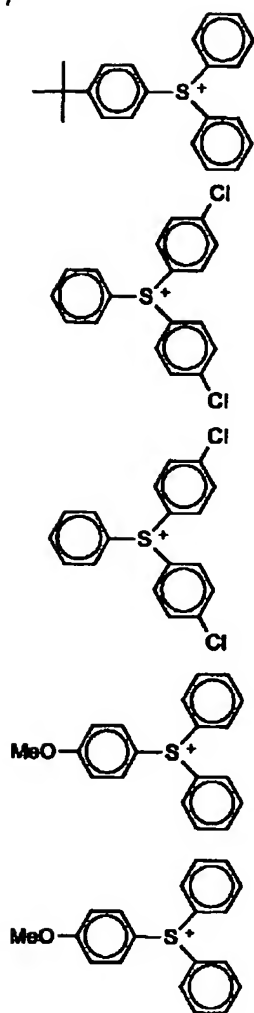


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$ (11-37)



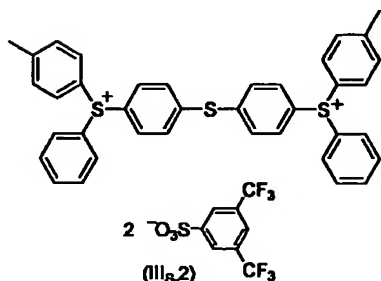
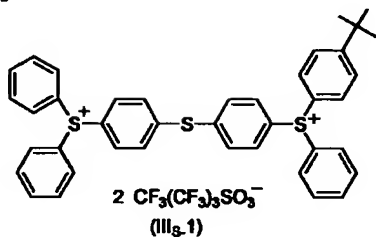
【0036】

* * 【化21】



【0037】

【化22】



【0038】上記(A)の化合物は、1種単独で又は2*50

*種以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】一般式(IIA)、一般式(IIIA)で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムプロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0040】(A)成分の化合物の本発明のポリ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、

0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0041】本発明に於いては、一般式(IIA)又は一般式(IIIA)で表される化合物とともに他の光酸発生剤を併用してもよい。併用してもよい光酸発生剤の添加量は、一般式(IIA)又は一般式(IIIA)で表される化合物の総量に対し、通常2000重量%以下、好ましくは1500重量%以下、特に好ましくは1000重量%以下である。本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザ光)、ArFエキシマレーザ光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0042】また、その他の本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、 α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0043】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

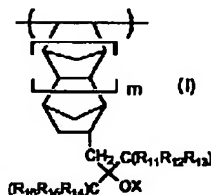
【0044】〔2〕樹脂(B)

本発明で使用される樹脂は、一般式(I)~(VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する樹脂である。

【0045】まず、一般式(I)の繰り返し単位について説明する。

【0046】

【化23】



【0047】一般式(I)に於いて、R11~R16は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキ

ル基を表す。但し、少なくともひとつは水素原子ではない。R11~R16としてのフルオロアルキル基(少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基)は、炭素数1~6のものが好ましく、炭素数1~3のものが特に好ましい。例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基が特に好ましい。mは0又は1である。Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

【0048】Xの酸の作用により分解する基(以下、酸分解性基ともいう)としては、例えば-C(R36)(R37)(R38)、-C(R36)(R37)(OR39)、-C(OO-C(R36)(R37)(R38)、-C(R01)(R02)(OR39)、-C(R01)(R02)COO-C(R36)(R37)(R38)等が挙げられる。R36~R39は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラールキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R36とR39とは、互いに結合して環を形成してもよい。R01、R02は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラールキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

【0049】R36~R39、R01及びR02のアルキル基としては、炭素数1~8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。R36~R39、R01及びR02のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数3~8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6~20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビネリル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。

尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

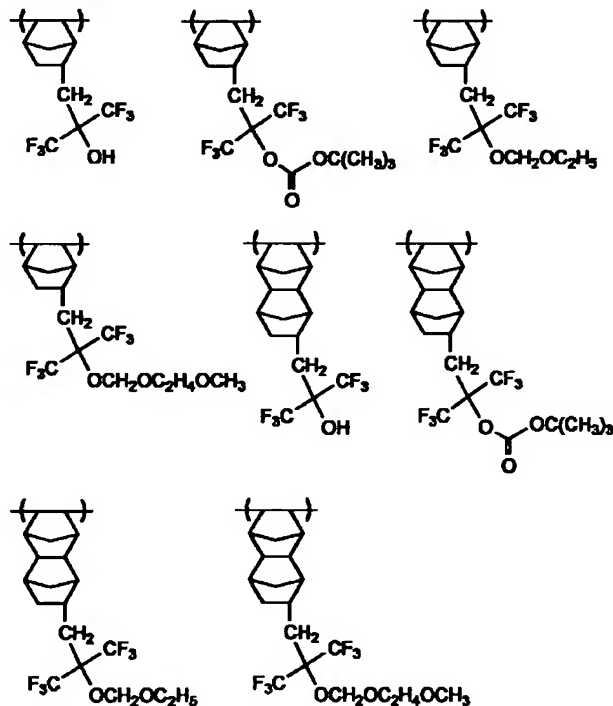
【0050】R36~R39、R01及びR02のアリール基としては、炭素数6~10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。R36~R39、R01及びR02のアラルキ

21

ル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。R₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。R₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0051】酸分解性基の好ましい具体例としては、t*

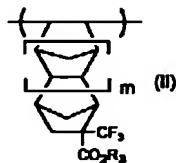
(I)の具体例



【0054】次に、一般式(II)の繰返し単位について説明する。

【0055】

【化25】



【0056】一般式(II)に於いて、R₃は、水素原子又は酸分解性基を表す。mは、0又は1を表す。

【0057】R₃の酸分解性基としては、例えば、式

(I)のXとしての酸分解性基として挙げた-C

22

*-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、t-アルキルカルボニル基、t-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。

【0052】以下に、一般式(I)で表される繰返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0053】

【化24】

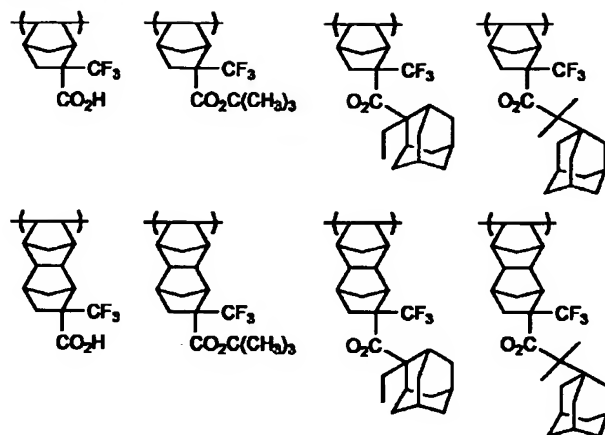
※(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)-C(R₃₆)(R₃₇)(O R₃₉)等を挙げることができる。R₃の酸分解性基の好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、t-アルキルカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0058】以下に、一般式(II)で表される繰返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

※50 【0059】

【化26】

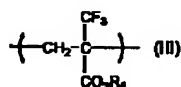
(II)の具体例



【0060】一般式(III)の繰り返し単位について説明する。

【0061】

【化27】



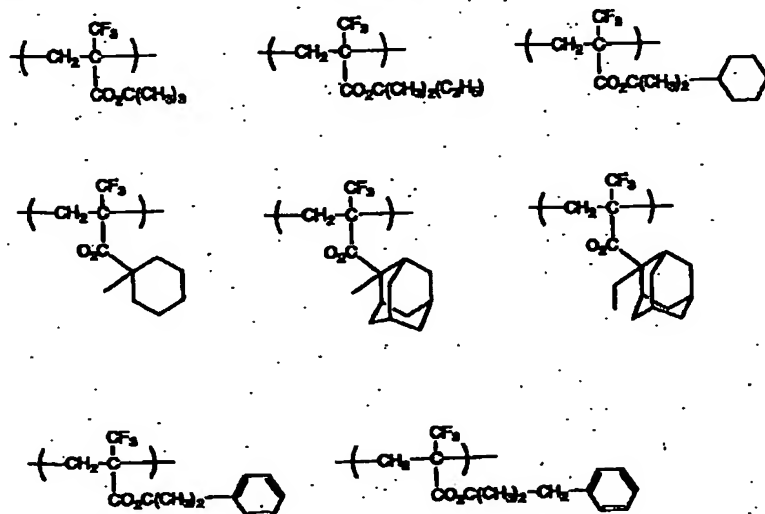
【0062】一般式(III)に於いて、R4は、水素 *

* 原子又は酸分解性基を表す。R4の酸分解性基の具体例、好ましい具体例などは、式(II)のR3と同様である。

【0063】以下に、一般式(III)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0064】

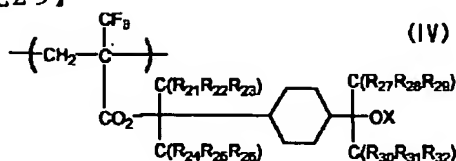
【化28】



【0065】一般式(IV)の繰り返し単位について説明する。

【0066】

【化29】



※【0067】一般式(IV)に於いて、Xは、水素原子又は酸分解性基を表す。R21~R32は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも1つは水素原子ではない。

【0068】Xの酸分解性基としては、例えば、一般式(I)のXとしての酸分解性基と同様である。

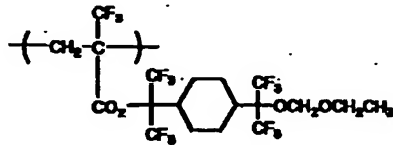
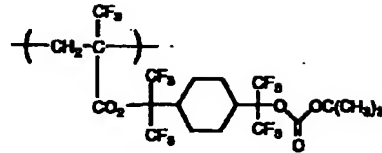
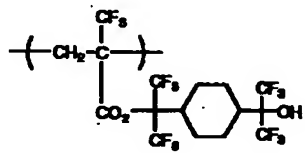
【0069】R21~R32としてのフルオロアルキル基についての説明、好ましい具体例などは、一般式(I)におけるR11~R16としてのフルオロアルキル基と同様である。

※50

【0070】以下に、一般式 (IV) で表される繰り返し単位
の具体例を挙げるが、これらに限定するものでは
ない。

* 【0071】
【化30】

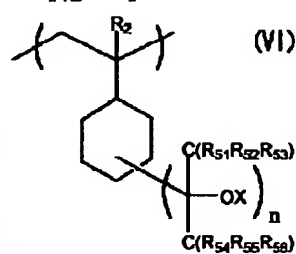
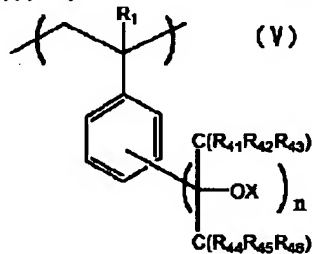
*



【0072】次に、一般式 (V) 及び (VI) で表され
る繰り返し単位について説明する。

※ 【0073】
【化31】

※



【0074】一般式 (V) 及び (VI) に於いて、 R_1
及び R_2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原
子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。X
は、水素原子又は酸分解性基を表す。n は、1~5 の整
数を表す。n が 2~5 のとき、n 個の基は同一でも異な
っていてもよい。 $\text{R}_{41} \sim \text{R}_{46}$ 、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{56}$ は、各々独立
に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を
表すが、 $\text{R}_{41} \sim \text{R}_{46}$ の少なくとも一つ及び $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{56}$ の
少なくとも一つは水素原子ではない。X の酸分解性基
は、例えば、一般式 (I) の X としての酸分解性基と同★

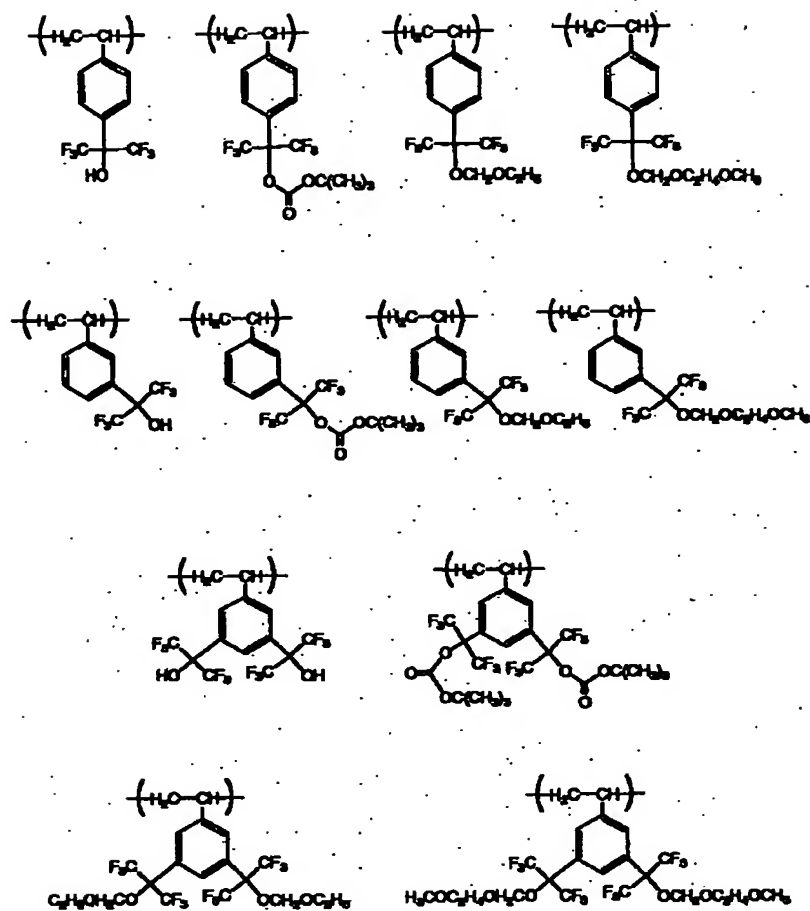
★様である。 $\text{R}_{41} \sim \text{R}_{46}$ 、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{56}$ のフルオロアルキル
基についての説明、好ましい具体例などは、一般式
(I) における $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ としてのフルオロアルキル基
と同様である。

【0075】以下に、一般式 (V) で表される繰り返し
単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではな
い。

【0076】
【化32】

27

28

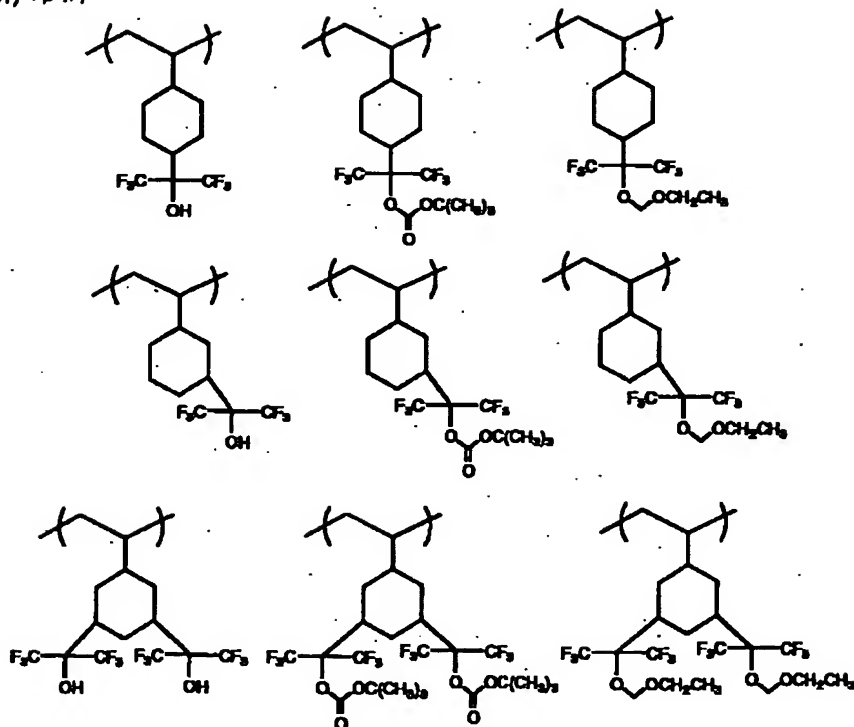


【0077】以下に、一般式(VI)で表される繰り返 * 【0078】

し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものでは 30 【化33】
ない。

*

(VI) 29



【0079】(B)成分の樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

(B)成分の樹脂は、酸的作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(酸分解性樹脂)であり酸分解性基を有するが、酸分解性基を一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位中に有していてもよいし、他の繰り返し単位中に有していてもよい。

【0080】併用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0081】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸n-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフ

* エニルアクリレートなど)；

【0082】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)；

【0083】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、n-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシ

フェニル基などがある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N、N-ジアリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど;

【0084】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-アリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N、N-ジアリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど;アリル化合物、例えば、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

【0085】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど);

【0086】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-

フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど;

【0087】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン;

【0088】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど);イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど);マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0089】上記具体例で表される繰返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0090】(B)成分の樹脂に於いて、一般式(I)~(VI)で表される繰返し単位の含量は、総量として、一般に30~100モル%、好ましくは50~100モル%、更に好ましくは70~100モル%である。酸分解性基を有する繰返し単位の含量は、一般に5~60モル%、好ましくは10~50モル%、更に好ましくは15~35モル%である。

【0091】上記の樹脂は、通常のラジカル重合法により合成することができる。上記繰返し構造単位を有する本発明の樹脂(B)の好ましい分子量は、重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~20,000の範囲で使用される。分子量分布は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパ

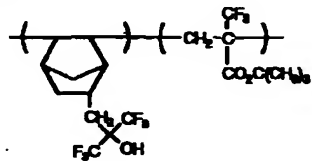
ターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。
【0092】以下、(B)成分の樹脂の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

* 【0093】

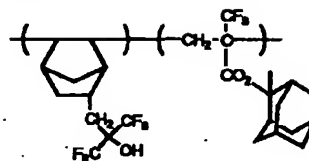
【化34】

*

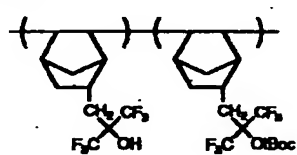
(B-1)



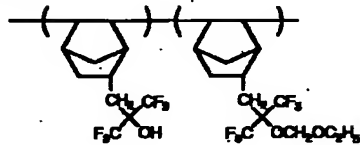
(B-2)



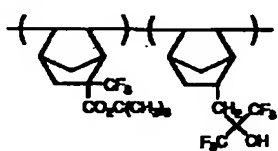
(B-3)



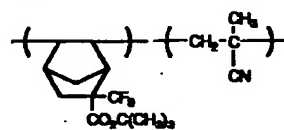
(B-4)



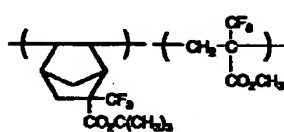
(B-5)



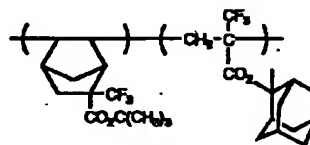
(B-6)



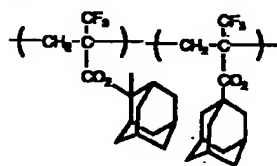
(B-7)



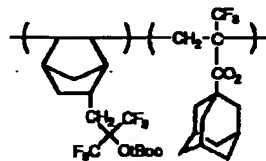
(B-8)



(B-9)

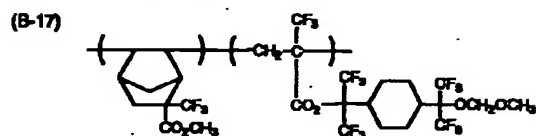
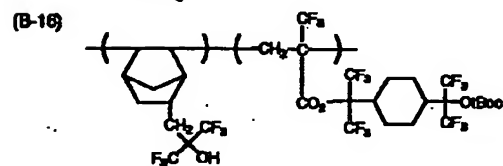
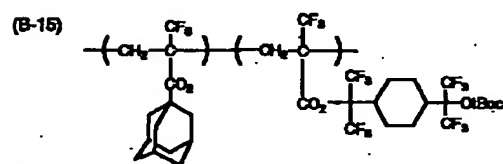
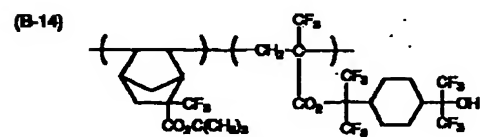
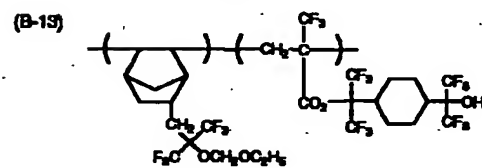
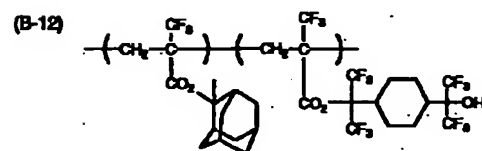
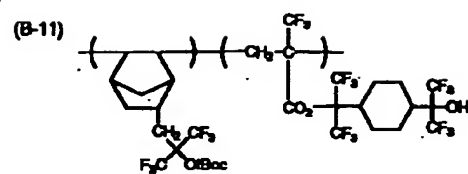


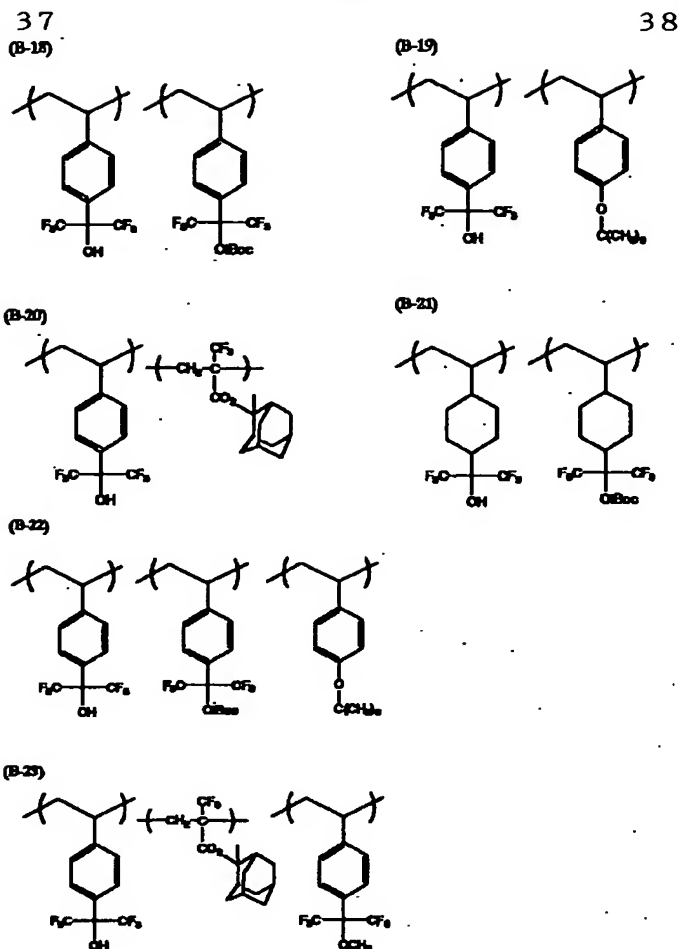
(B-10)



【0094】

※ ※【化35】





【0096】本発明の樹脂(B)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5重量%、好ましくは80~99重量%、更に好ましくは90~98重量%の範囲で使用される。

【0097】[3](D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、(D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。即ち、本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有する。これらフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0098】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許54360*50

*98号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーK P-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

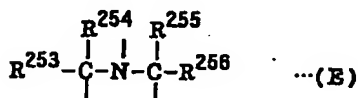
【0099】界面活性剤の配合量は、本発明のレジスト組成物溶液を基準として、通常0.1~10000ppm、好ましくは1~1000ppmである。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0100】[4](E)有機塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動（パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等）や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、酸拡散抑制剤として有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式（A）～（E）の構造を挙げることができる。

【0101】

【化37】



【0102】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0103】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジ

ン、置換もしくは未置換のピペリジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0104】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0105】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0106】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5～300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を超えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0107】〔5〕(C) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶剤に溶解させて支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチ

ルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、ヒルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。各成分を溶剤に溶解させる際に、固形分濃度は、一般に3~20重量%、好ましくは4~15重量%、さらに好ましくは5~10重量%とすればよい。

【0108】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0109】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ヒペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアル

コール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0110】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0111】<樹脂の合成>

合成例1(樹脂(B-1)の合成)

α -トリフルオロメチルアクリル酸 α -ブチルエステル20g及び3-(5-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプテン-2-イル)-1, 1, 1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパン-2-オール20gをTHF40gに溶解、窒素気流下にて70℃まで加熱した。そこへ、アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)2.0gを添加した。別途、 α -トリフルオロメチルアクリル酸 α -ブチルエステル20g、3-(5-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプテン-2-イル)-1, 1, 1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパン-2-オール20g及びアゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)2.0gをTHF40gに溶解させた溶液を準備し、それを重合が進行している反応溶液に4時間かけて滴下、更に70℃にて6時間反応させた。反応液を室温に戻した後、反応液にヘキサン300mlを添加、析出した樹脂を回収した。得られた樹脂をアセトン50gに溶解した後、再度ヘキサン500mlを添加して未反応モノマー及びオリゴマー成分を除去し、樹脂(B-1)を得た。以下、同様にして(B-2)~(B-23)の樹脂を合成した。下記表1に、樹脂(B-1)~(B-23)の繰り返し単位モル比、重量平均分子量、分散度(Mw/Mn)を示す。

【0112】

【表1】

| 樹脂 | 繰り返し単位 モル比 (左から順に対応) | 重量平均 分子量 | 分散度 |
|--------|----------------------------|-------------|------|
| (B-1) | 39/61 | 15200 | 1.35 |
| (B-2) | 42/58 | 24000 | 1.45 |
| (B-3) | 60/40 | 5200 | 1.38 |
| (B-4) | 61/39 | 16500 | 1.46 |
| (B-5) | 52/48 | 9500 | 1.52 |
| (B-6) | 59/41 | 19500 | 1.98 |
| (B-7) | 42/58 | 6500 | 1.35 |
| (B-8) | 43/57 | 28400 | 1.68 |
| (B-9) | 40/60 | 28600 | 1.34 |
| (B-10) | 53/47 | 12800 | 1.65 |
| (B-11) | 43/57 | 16800 | 1.68 |
| (B-12) | 41/59 | 28400 | 1.38 |
| (B-13) | 40/60 | 19800 | 1.69 |
| (B-14) | 38/62 | 8700 | 1.95 |
| (B-15) | 41/59 | 15200 | 1.46 |
| (B-16) | 40/60 | 19500 | 1.35 |
| (B-17) | 42/58 | 16900 | 1.42 |
| (B-18) | 48/52 | 15900 | 1.85 |
| (B-19) | 50/50 | 15000 | 1.55 |
| (B-20) | 41/59 | 12500 | 1.88 |
| (B-21) | 50/50 | 25000 | 1.68 |
| (B-22) | 50/30/20 | 16000 | 1.54 |
| (B-23) | 30/39/31 | 14600 | 1.95 |

【0113】〔実施例1～24及び比較例1〕下記表2
に示す様に配合した固形分濃度6重量%の溶液を、0.
1 μ mのポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過*

*してボジ型レジスト組成物を調製した。

【0114】

【表2】

| | (A) 酸発生剤 (mg) | (B) 樹脂 (g) | (D) 界面 活性剤 (10mg) | (E) 塩基性 化合物 (0.005g) (重量比) | (C) 溶剤 (重量比) |
|--------|-----------------------|------------------|----------------------------|--|--------------------|
| 実施例 1 | II-19(40) | B-1(2.0) | W-1 | E-1 | S-1 |
| 実施例 2 | II-21(40) | B-2(2.0) | W-2 | E-2 | S-1 |
| 実施例 3 | II-25(40) | B-3(1.9) | W-1 | E-3 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 4 | II-28(50) | B-4(2.2) | W-4 | E-4 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 5 | II-29(45) | B-5(2.1) | W-1 | E-5 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 6 | II-35(46) | B-6(2.4) | W-5 | E-6 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 7 | II-39(40) | B-7(2.5) | W-1 | E-1/E-2=5/5 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 8 | II-1(40) | B-8(2.1) | W-3 | E-1 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 9 | II-2(40) | B-9(1.8) | W-1 | E-1/E-3=4/6 | S-1/S-2=7/3 |
| 実施例 10 | PAG-4-5(40) | B-10(2.3) | W-1 | E-1 | S-1/S-2=9/1 |
| 実施例 11 | II-1(70) | B-11(2.1) | W-2 | E-1/E-5=5/5 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 12 | II-2(60) | B-12(2.0) | W-1 | E-1 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 13 | II-3(40) | B-13(2.0) | W-2 | E-1 | S-1/S-3=8/2 |
| 実施例 14 | II-4(40) | B-14(1.9) | W-1 | E-1 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 15 | II-5(40) | B-15(2.1) | W-1 | E-1 | S-1/S-5=9/1 |
| 実施例 16 | II-19(45) | B-16(2.2) | W-2 | E-7 | S-1/S-2=8/4 |
| 実施例 17 | II-21(37) | B-17(2.3) | W-1 | E-1 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 18 | II-23(40) | B-18(2.7) | W-1 | E-8 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 19 | II-25(40) | B-19(2.8) | W-3 | E-3 | S-1 |
| 実施例 20 | II-26(40) | B-20(2.1) | W-1 | E-1 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 21 | II-33(40) | B-21(2.0) | W-4 | E-1 | S-3/S-4=8/2 |
| 実施例 22 | II-41(40) | B-22(3.1) | W-1 | E-1/E-4=5/5 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 23 | II-26(20) II-5(20) | B-23(2.9) | W-5 | E-1 | S-1/S-2=8/2 |
| 実施例 24 | III-1(40) | B-17(2.3) | W-1 | E-1 | S-1/S-2=8/2 |
| 比較例 1 | PAG-A(40) | B-1(2.0) | W-1 | E-1 | S-1 |

【0115】尚、上記表2中の略号は、以下を意味する。

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）
W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）
W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）
W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
W-5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

【0116】E-1：1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン
E-2：ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ヒペリジル）セバケート
E-3：トリオクチルアミン
E-4：トリフェニルイミダゾール
E-5：アンチピリン
E-6：2，6-ジイソプロピルアニリン
E-7：トリイソプロパノールアミン
E-8：テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド

【0117】S-1：プロピレングリコールモノメチル*50

*エーテルアセテート

30 S-2：プロピレングリコールモノメチルエーテル
S-3：乳酸エチル
S-4：エチルエーテルアロビオネート
S-5：γ-ブチロラクトン

【0118】PAG-A：トリフェニルスルホニウムノナフレート

【0119】得られたポジ型レジスト組成物について、アウトガス評価及びサイドロープ光耐性評価を次の通り行った。結果を表3に示す。

【0120】（1）アウトガス評価

40 ヘキサメチルジシラザン（HMDS）を用いて23℃で20秒間処理したシリコンウエハー上に各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターにより厚さ1000Åに塗布し、真空吸着式ホットプレートで120℃、60秒間加熱乾燥した。次に、簡易型F2エキシマレーザ露光機（リソテックジャパン社製VUVES-4500）を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した後、膜厚測定を行い、（膜減り量（%））＝（（初期膜厚）－（露光後の膜厚））／（初期膜厚）を計算し、記録した。その次に、110℃で90秒間ウエハーを加熱し、0.262規定のTMAH水溶液でパドル現

像後、純水で30秒間水洗し、スピン乾燥をした。この時、レジスト膜が膜底まで解像する露光量を E_{th} と定義し、 E_{th} の3倍の露光量に於ける前記（膜減り量）をアウトガス量の指標とした。この値は、小さいほど良好であることを示す。

(2) サイドロープ光耐性評価

反射防止膜（Brewer Science社製ARC-25）をスピンコーターを使用してシリコンウエハー上に800Åに均一に塗布し、190℃で240秒間加熱乾燥を行った後、その上に各ボジ型レジスト組成物をスピンコーターにより厚さ3000Åに塗布し、真空吸着式ホットプレートにより120℃で60秒間加熱乾燥した。次に、0.25 μ mコンタクトホールパターン（Hole Duty比=1:3）のハーフトーンマスク（透過率80%）を介して、Canon社製KrFエキシマステッパー（FPA-3000EX5:NA0.60）を用い画像形成を行い、110℃で90秒間加熱した後、0.262規定のTMAH水溶液でパドル現像後、純水で30秒間水洗し、スピン乾燥により画像を得た。この際、0.25 μ mの直径を有するコンタクトホール（マスク）が0.20 μ mに再現する露光量を E_{opt} とし、更にサイドロープ光がレジスト基板上に転写される最低露光量を E_{limit} と定義し、それらの E_{limit}/E_{opt} をサイドロープ光耐性の指標とした。この際、比較例1の値を1と規格化し、それとの相対評価により他のサイドロープ光耐性を示した。この値は、大きいほどサイドロープ光耐性が優れていることを示す。

【0121】

【表3】

表3

| | アウトガス評価 (%) | サイドロープ光耐性評価 |
|-------|-------------|-------------|
| 実施例1 | 2.5 | 2.0 |
| 実施例2 | 3.1 | 1.9 |
| 実施例3 | 2.8 | 2.0 |
| 実施例4 | 2.6 | 2.0 |
| 実施例5 | 1.9 | 2.0 |
| 実施例6 | 2.7 | 2.0 |
| 実施例7 | 2.3 | 1.8 |
| 実施例8 | 2.4 | 2.0 |
| 実施例9 | 2.7 | 1.9 |
| 実施例10 | 2.1 | 2.0 |
| 実施例11 | 1.9 | 1.9 |
| 実施例12 | 2.0 | 2.0 |
| 実施例13 | 2.3 | 2.0 |
| 実施例14 | 2.4 | 2.0 |
| 実施例15 | 2.1 | 1.8 |
| 実施例16 | 2.3 | 2.0 |
| 実施例17 | 1.9 | 2.0 |
| 実施例18 | 2.5 | 1.9 |
| 実施例19 | 2.3 | 1.9 |
| 実施例20 | 2.4 | 2.0 |
| 実施例21 | 2.1 | 2.0 |
| 実施例22 | 1.9 | 2.0 |
| 実施例23 | 2.3 | 2.0 |
| 実施例24 | 3.5 | 1.8 |
| 比較例1 | 8.3 | 1.0 |

【0122】表3より、本発明のボジ型レジスト組成物は、レジスト膜に露光した際のアウトガス量が抑制され、且つサイドロープ光耐性が改善されていることが判る。

【0123】

30 【発明の効果】本発明により、レジスト膜に露光した際のアウトガス量が抑制され、且つサイドロープ光耐性が改善されたボジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08

AD03 BE07 BE10 BG00 CB08

CB13 CB14 CB16 CB41 CC04

CC20 FA17

4J100 AL08P AR21Q BA02P BA02Q

BA03P BA20Q BB07P BB07Q

BC43P CA03 DA61 JA37